Ueber die Einwirkung substituirter Acetessigester auf Phenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Albert Blank
aus Elberfeld.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1887.

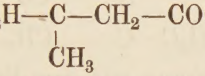
Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Ludwig Knorr unternommen und im Verlaufe des Sommersemesters 1884 und des Wintersemesters 1884/85 im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Emil Fischer für das mir während des Verlaufes meines Studiums entgegengebrachte Interesse, sowie Herrn Dr. Knorr für die freundliche Unterstützung, die er mir während der Dauer meiner Arbeit in reichem Maasse zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0177

Acetessigester vereinigt sich nach Emil Fischer bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazin zu einem öligen Condensationsprodukt.

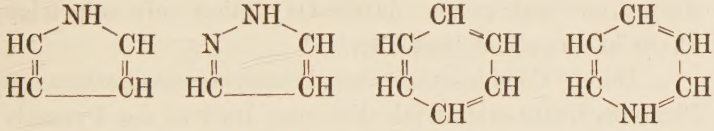


Phenylhydrazinacetessigester.

Knorr erhitzte den Phenylhydrazinacetessigester auf dem Wasserbade und erhielt unter Austritt von Alkohol einen ringförmig geschlossenen Körper, der zu gleicher Zeit Säure und Base ist:[1])

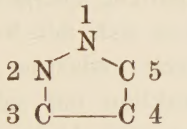
$$C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_2H_5OH + C_{10}H_{10}N_2O.$$

Derselbe leitet sich von einer hypothetischen Base, dem Pyrazol ab, die zum Pyrrol in derselben Beziehung steht, wie das Pyridin zum Benzol:



Pyrrol Pyrazol Benzol Pyridin.

Die Nomenclatur, die Knorr[2]) für die Pyrazolderivate vorschlägt, ist aus beifolgendem Schema ersichtlich:



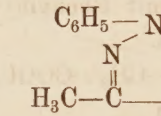
mit 1 ist das Stickstoffatom bezeichnet, an welchem sich das Phenyl des Hydrazins befindet.

---

1) Ber. 16. 2597.

2) Ann. 238. 137.

Die sauerstoffhaltigen Pyrazolderivate, die durch Einwirkung des Acetessigesters auf Hydrazin entstehen, bezeichnet Knorr als Pyrazolone und erhält das aus Phenylhydrazin und Acetessigester erhaltene Condensationsprodukt den Namen (1)—Phenyl—(3)—Methyl—(5)—Pyrazolon[1]). Seine Constitutionsformel ist wahrscheinlich die folgende:



Der Zusammenhang mit dem Pyrazol wurde erwiesen durch den Uebergang in das Phenylmethylpyrazol bei der Zinkstaubdestillation.

Substitutionsprodukte des Phenylmethylpyrazolons erhielt ich durch Einwirkung substituirter Acetessigester, des Methyl-, Aethyl-acetessigesters und des Acetbernsteinsäureesters auf Phenylhydrazin.

Sie verhalten sich dem Phenylmethylpyrazolon analog, sind wie dieses Base und Säure, liefern mit Jodmethyl Antipyrine und gehen durch Oxydation mit salpetriger Säure in Bis-pyrazolone über.

Durch Condensation des Benzoylacetessigesters mit Phenylhydrazin erhielt ich das erste Derivat des Pyrazols; der Körper ist der Säureester einer tertiären Base, eines Diphenylmethylpryrazols, in welche er durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung übergeht. Die Base liefert ein Jodmethylat und lässt sich mit Natrium und Alkohol zu einem Pyrazolinderivat reduziren, welches durch eine charakteristische Reaktion mit salpetriger Säure ausgezeichnet ist. Knorr und Jödicke[2]) haben die Nitroderivate des Diphenylmethylpyrazols dargestellt, während

1) Ann. 238. 146.
2) Ber. 18. 2256.

E. Fischer und Bülow[1]) vom Benzoylaceton ausgehend zu dem Diphenylmethylpyrazol selbst gelangten. Die Pyrazolbildung findet in diesen Fällen zwischen β-Diketonen der Formel R—CO—CHR—CO—R und primären aromatischen Hydrazinen statt.

Eine hiervon verschiedene Pyrazolsynthese fand ich bei der Einwirkung des Benzalacetessigesters auf Phenylhydrazin. Hierbei entsteht der Säureester einer dem Diphenylmethylpyrazol isomeren tertiären Base. Dieselbe durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung aus oben erwähntem Condensationsprodukt gewonnen, verhält sich ähnlich wie ihr Isomeres und liefert die gleichen Reaktionen. Knorr hat dieselbe Base aus dem Benzalaceton gewonnen[2]). Die Pyrazolbildung hat also zwischen einem ungesättigten Keton R—CO—CR=CHR und Phenylhydrazin stattgefunden.

Aus äusseren Gründen ist der Druck dieser Arbeit verzögert worden und habe ich in derselben die, in Folge neuerer Arbeiten Knorrs[3]) veränderte Nomenclatur der Pyrazolderivate benutzt.

---

1) Ber. 18. 2131.
2) Ann. 238. 140.
3) Ann. 238. 137.

I. Theil.

Substituirte Pyrazolone.

Die von mir ausgeführte Condensation alkylsubstituirter Acetessigester, sowie des Acetbernsteinsäureesters mit Phenylhydrazin verlief der Condensation des Acetessigesters mit Phenylhydrazin analog und führte zu substituirten Pyrazolonen.

Die angewendeten substituirten Acetessigester wurden nach dem Verfahren von Conrad und Limpach[1]) durch Erhitzen von Acetessigester mit Natrium und der entsprechenden Halogenverbindung in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade dargestellt.

Das erste Condensationsprodukt isolirte ich nur beim Acetbernsteinsäureester, während ich bei den alkylirten Acetessigestern die Condensation sofort zu den Pyrazolonen weiter führte.

Die Condensation verläuft bei Wasserbad-Temperatur äusserst langsam und ist es desshalb nöthig, das Gemenge der Componenten auf höhere Temperatur zu erhitzen.

1) Ann. 192. 153.

I.

Methylacetessigester und Phenylhydrazin.

10 gr Methylacetessigester werden mit 7,5 gr Phenylhydrazin im Oelbade auf 140—50° erhitzt, bis die Alkoholentwickelung aufhört (circa 2 Stunden).

Die noch warme Reaktionsmasse wird unter Umrühren in Aether gegossen, aus welchem sich nach kurzer Zeit das Condensationsprodukt als Krystallpulver abscheidet.

Durch Auswaschen mit Aether erhält man es direkt rein.

Lässt man das Reaktionsgemisch erkalten, so crystallisirt das gebildete Phenyldimethylpyrazolon heraus; es ist jedoch schwer rein zu erhalten, wesshalb es zu empfehlen ist, bei der Isolirung der Pyrazolone, wie oben beschrieben, zu verfahren.

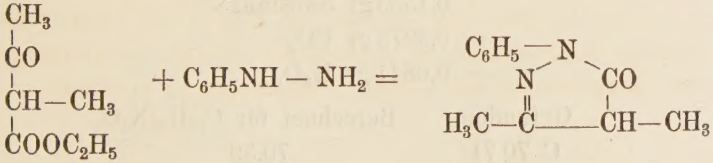
Ein mit Aether gewaschenes Condensationsprodukt vom Schmelzpunkt 117—120° wurde direkt analysirt.

0.1266 gr Substanz
gaben: 0.3240 gr CO_2
0.0809 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$
C 69.79	70.21
H 7.10	6.38.

Der Körper ist also das

(1)—Phenyl—(3, 4)—Dimethyl—(5)—Pyrazolon und hat sich nach folgender Gleichung:



gebildet.

In seinen Eigenschaften gleicht es dem Phenylmethyl-

pyrazolon, ist wie dieses Base und Säure und liefert mit Jodmethyl erhitzt ein Antipyrin.

Zur Darstellung des letzteren wurden 4 gr Phenyldimethylpyrazolon mit 4 gr Jodmethyl und circa 40—50 gr Methylalkohol im Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das Jod durch Schweflige Säure entfernt, mit Wasser und Schwefelsäure versetzt, der Alkohol verdampft, mit Alkali übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform entfernt man durch mehrmaliges Verdunsten mit Aether.

Das Antipyrin bleibt als Oel zurück, crystallisirt aber nach einiger Zeit in schönen spiessartigen Crystallen, vom Schmelzpunkt 84°.

Das Produkt wurde nicht analysirt. Nebenher entstehen geringe Mengen eines aus der schwefelsauren Lösung crystallisirenden Körpers, vom Schmelzpunkt 160°.

Salpetrige Säure führt das Phenyldimethylpyrazolon unter Verlust eines Wasserstoffatomes in einen indifferenten Körper, das Bis-Phenyldimethylpyrazolon über.

Zur Darstellung desselben versetzt man die schwefelsaure Lösung des reinen Phenyldimethylpyrazolon mit Natriumnitrit; der entstandene Körper kommt sofort als erstarrendes Oel, wird der Lösung durch Ausäthern entzogen und durch mehrmaliges Umcrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Essigsäure gereinigt. Er crystallisirt aus Eisessig in schönen centimeterlangen Prismen vom Schmelzpunkt 164°.

0.1533 gr Substanz
= 0.3975 gr CO_2
= 0.0841 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2$
C 70.71	70.59
H 6.09	5.89.

Die Substanz crystallisirt aus heissem Eisessig und

Alkohol, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; durch Zusatz von Wasser wird sie aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert abgeschieden. Sie ist nicht unzersetzt destillirbar. Durch Zinkstaub und Essigsäure lässt sie sich nicht reduziren.

Das Bis-Phenyldimethylpyrazolon entspricht dem Bis-Phenylmethylpyrazolon und besitzt folgende Constitutionsformel:

II.

Aethylacetessigester und Phenylhydrazin.

Zur Darstellung des (1)—Phenyl—(3)—Methyl—(4)—Aethyl—(5)—Pyrazolons verfährt man, wie es für die Darstellung des Phenyldimethylpyrazolons angegeben wurde.

Das Produkt ist leicht löslich in Cloroform, Alkohol, Benzol, schwieriger in Ligroin, Aether.

Aus Aether crystallisirt schmilzt es bei 108° und giebt bei der Analyse die Zahlen:

0.1860 gr Substanz
= 0.4853 gr CO^2
= 0.1211 gr H^2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$
C 71.12	71.28
H 7.23	6.93.

Durch längeres Erhitzen mit heissem Wasser geht es in Lösung, crystallisirt beim Erhitzen mit Crystallwasser in

schönen weissen Prismen, die mit Wasser gewaschen und durch Aufstreichen auf Thonteller getrocknet werden. Die trockene Substanz giebt bei circa 80° ihr Crystallwasser ab, löst sich in demselben und fängt über 100° zu sieden an. Ueber Schwefelsäure getrocknet verwittert die Substanz langsam und nimmt eine harzige Beschaffenheit an.

Nach 6-stündigem Stehen im Exsiccator hatte sie erst 10% ihres Crystallwassers verloren. Kurze Zeit im Trockenschrank auf 105—10° erhitzt, verliert sie ihr gesammtes Crystallwasser und verwandelt sich dabei in ein Oel, welches mit Aether behandelt crystallinisch wird und dann den Schmelzpunkt des Phenylmethylaethylpyrazolons zeigt.

Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse die Zahlen:

0.1948 gr Substanz
= 0.4664 gr CO_2
= 0.1322 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O + 1$ aq
C 65.23	65.45
H 7.53	7.27.

0.4858 gr Substanz, bei 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt, verloren: 0.0408 gr H_2O.

Berechnet für 1 aq	Gefunden
8.18%	8.35%.

Bis-Phenylmethylaethylpyrazolon wurde in gleicher Weise, wie das Bis-Phenyldimethylpyrazolon gewonnen. In seinen Eigenschaften stimmt es mit demselben vollkommen überein, aus Eisessig umcrystallisirt schmilzt es bei 160°.

0.1430 gr Substanz
gaben: 0.3752 gr CO_2
0.0859 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{26}N_4O_2$
C 71.56	71.64
H 6.66	6.47.

III.

Acetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin.

Phenylhydrazinacetbernsteinsäureester.

Wird Phenylhydrazin mit der doppelten Menge Acetbernsteinsäureester versetzt, so tritt sofort eine lebhafte Erwärmung unter Wasser-Abscheidung ein. Nach einiger Zeit ist die Masse dick geworden und es beginnt die Crystallisation des Phenylhydrazinacetbernsteinsäureesters. Zur Analyse wurde der Ester in viel Ligroin gelöst, in der Kältemischung zum Crystallisiren gebracht, von ausgeschiedenem Oel abgegossen, abfiltrirt, mit Ligroin von 30—50° gewaschen und an der Luft getrocknet.

Während des Filtrirens muss man möglichst in der Kälte arbeiten, da die Crystalle sich sonst in ein Oel verwandeln.

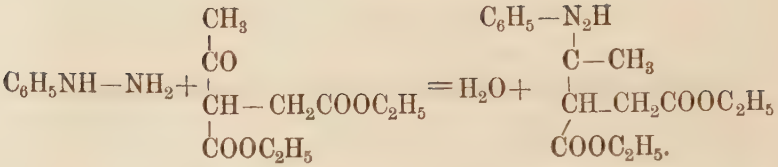
Zur Isolirung des Esters aus der Reaktionsmasse behandelt man dieselbe mit Aether, filtrirt und wäscht mit Aether aus.

Ein aus Ligroin umcrystallisirtes Produkt, vom Schmelzpunkt 80°, wurde analysirt:

0.1885 gr Substanz
gaben: 0.4335 gr CO_2
0.1267 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2O_4$
C 62.72	62.75
H 7.44	7.19.

Der Körper bildet sich durch Austritt eines Molekuls Wasser aus Phenylhydrazin und Acetbernsteinsäureester, ist also das erste Condensationsprodukt derselben und wird desshalb als Phenylhydrazinacetbernsteinsäureester bezeichnet.



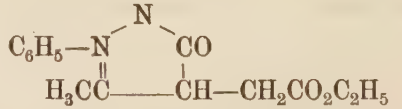
(1) — Phenyl — (3) — Methyl — (5) — Pyrazolon — (4) — Essigester. Zur Darstellung desselben erhitzt man den Phenylhydrazinacetbernsteinsäureester bis zum Aufhören der Alkoholentwickelung im Oelbade auf 150° und giesst die heisse Masse unter Umrühren in Aether. Der crystallinisch abgeschiedene Ester wurde abfiltrirt, verschiedene Male aus Ligroin umcrystallisirt, mit Ligroin von 30—50° gewaschen und an der Luft getrocknet, zur Analyse benutzt.

I. 0.1681 gr Substanz
gaben: 0.3993 gr CO_2
0.1030 gr H_2O.

II. 0.1139 gr Substanz
gaben: 0.2708 gr CO_2
0.0702 gr H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_3$
	I.	II.	
C	64.77	64.83	64.62
H	6.80	6.85	6.15.

Der Phenylmethylpyrazolonessigester besitzt nach der Analyse die Formel:



schmilzt bei 138°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Toluol, Aether und Wasser, sehr schwer in Ligroin.

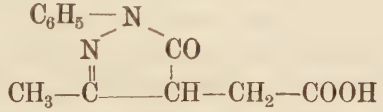
Phenylmethylpyrazolonessigsäureester wird mit etwas überschüssiger 10% Schwefelsäure 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht und die gebildete Phenylmethylpyra-

zolonessigsäure durch Neutralisiren mit Natronlauge ausgefällt. Zunächst ausgeschiedenes Harz entfernt man durch Filtriren. Durch Umcrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure in Form von schönen, büschelförmig vereinigten Nädelchen als analysenreines Produkt. Bei 100° im Trockenschrank getrocknet gab sie für die Phenylmethylpyrazolonessigsäure stimmende Zahlen.

0.1617 gr Substanz
= 0.3674 gr CO_2
0.0814 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$
C 61.90	62.07
H 5.59	5.17.

Die (1)—Phenyl—(3)—Methyl—(5)—Pyrazol—(4)—Essigsäure von der Formel:



schmilzt bei 178°, ist schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroin. Beim Erhitzen giebt sie Kohlensäure ab und geht in das Phenyldimethylpyrazolon über.

II. Theil.

Pyrazol-Synthesen.

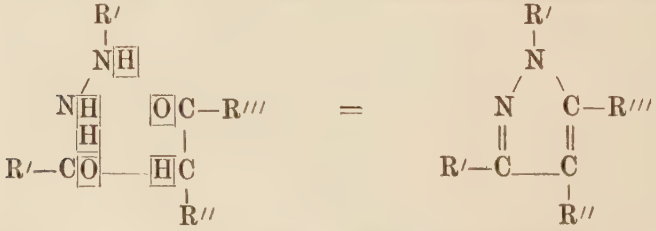
A.

Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin.

Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin reagiren in der Kälte unter Austritt zweier Moleküle Wasser nach folgender Gleichung:

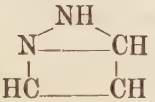
$$C_{13}H_{14}O_4 + C_6H_8N_2 = C_{19}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Der Körper ist der Säureester einer tertiären Base; seine Bildung kann also nur in der Weise stattgefunden haben, dass die beiden Carbonylsauerstoffe mit den drei am Stickstoff befindlichen Wasserstoff-Atomen des Hydrazins und einem Wasserstoff des Benzoylacetessigesters als H_2O ausgetreten sind.

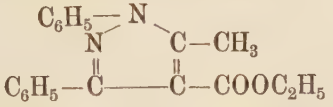


Die zu Grunde liegende Base kann man als Pyrrol auffassen, in welchem eine Methingruppe durch dreiwerthigen Sticksoff vertreten ist. Die Base erhält desshalb den Namen Pyrazol und ist das erste, aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin entstehende Condensationsprodukt als Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester zu bezeichnen.

Lässt man die zweite für das freie Pyrazol mögliche Formel



unberücksichtigt, so kommt dem Carbonsäureester wahrscheinlich folgende Constitutionsformel



und die Bezeichnung (1.3)—Diphenyl—(5)—Methylpyrazolcarbonsäureester zu.

Dargestellt wurde der Benzoylacetessigester durch Umsetzung von Natracetessigester und Benzoyl-Clorid in ätherischer Lösung.

Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester.

46 Gewichtstheile Phenylhydrazin werden allmählich zu 100 Theilen Benzoylacetessigester zugefügt.

Die Masse erwärmt sich stark und trübt sich sofort durch Ausscheidung von Wasser. Sollte die Reaktion zu heftig werden, so mässigt man dieselbe durch zeitweiliges Kühlen. Nach einiger Zeit crystallisirt das Condensationsprodukt heraus. Am besten giesst man die warme Reaktionsmasse in Aether, aus dem der Ester in schönen Crystallen auscrystallisirt.

Die Mutterlauge scheidet beim Stehen mit Aether in offenen Gefässen noch ziemlich viel des Esters ab.

Die Ausbeute beläuft sich im günstigsten Fall auf 50%, da die Mutterlauge beim Stehen an der Luft sich sehr rasch dunkel färbt und die Reinigung des zuletzt auscrystallisirenden Esters, infolge der ziemlichen Löslichkeit desselben in Aether, verlustbringend ist.

Methyldiphenylcarbonsäureester aus starker Essigsäure resp. Alkohol umcrystallisirt, schmilzt bei 121—22° und gab bei der Analyse die Zahlen:

I. 6.1765 gr Substanz
= 0.4806 gr CO_2
0.0965 gr H_2O.

II. 0.2506 gr Substanz liefern

20.4 ccm Stickstoff bei 13° und 747 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2O_2$
C = 74.26	74.51
H = 6.07	5.85
N = 9.46	9.15.

Der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester ist löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Ligroin, Aether und starken Säuren. Durch Zusatz von Wasser wird er aus sauren Lösungen wieder gefällt. Besonders schön crystallisirt er aus Alkohol, Aether, Ligroin und starker Essigsäure.

In Wasser und Alkali ist er unlöslich. Vorsichtig erhitzt destillirt er unzersetzt. Von salpetriger Säure wird er nicht angegriffen. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali geht er glatt in die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure über.

Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure.

Zur Darstellung der Säure wird der Ester in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Ausscheidung von Ester mehr erfolgt.

Da bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali die Lösung eine dunkle Farbe annimmt, ist es praktisch, direkt mit einem grossen Ueberschuss von Alkali zu arbeiten und ist die Reaktion dann in einer viertel Stunde beendigt.

Ist die Lösung sehr concentrirt, so scheidet sich gegen das Ende der Verseifung das Kalisalz der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure in schönen derben Crystallen aus.

Zur Isolirung der Säure löst man in Wasser, kocht den Alkohol fort und fällt durch verdünnte Schwefelsäure aus der warmen Lösung die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure in Form von Flocken, die sofort crystallinisch werden, aus. Nach dem Erkalten filtrirt man ab, wäscht mit Wasser bis zum Aufhören der Schwefelsäure-Reaktion und trocknet die Säure auf dem Wasserbade. Ein aus reinem Ester dargestelltes Produkt schmolz bei 205° und zeigte analysirt die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

I. 0.1605 gr Substanz
= 0.4339 gr CO_2
= 0.0782 gr H_2O.

0.1892 gr Substanz liefern:
16.3 ccm Stickstoff bei 14° und 748 mm

Gefunden	Berechnet
C = 73.73	73.38
H = 5.41	5.04
N = 9.97	10.07.

Die Säure ist leicht löslich in Alkali, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol und crystallisirt aus Ligroin, Schwefel-Kohlenstoff und Essigsäure. Sie löst sich auch in concentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. In Wasser und verdünnten Säuren ist sie unlöslich.

Sie bildet Salze von der Zusammensetzung

$$C_{17}N_2O_2H_{13}M^{I}.$$

Das Ammoniaksalz wird durch Auflösen in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniaküberschusses gewonnen. Bei längerem Kochen zerfällt es unter Ausscheidung von Säure. Durch Umsetzung des Ammoniaksalzes wurden Salze von Silber, Uran, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt und

Quecksilber als weisse, in hübschen Nädelchen crystallisirende Niederschläge erhalten.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser.

Das bei der Verseifung des Esters gewonnene Kalisalz, gab analysirt die Zahlen:

0.2889 gr Substanz
gaben: 0.0943 gr K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_2K$
K = 14.3	13.71.

Silbersalz.

0.5 gr der Säure wurden in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und Silbernitrat zugegeben. Das Silbersalz fällt bald aus und wird crystallinisch. Es wird abfiltrirt, bis zum Aufhören der Silber-Reaktion gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zum Schluss im Trockenschrank bei 120° getrocknet, wurde es analysirt.

0.1732 gr Substanz
= 0.0485 gr Silber.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_2Ag$
Ag = 28.00	28.05.

Das Silbersalz schmilzt bei 222° und scheidet dann plötzlich unter Zersetzung metallisches Silber ab. Es ist ziemlich lichtbeständig; in Salpetersäure ist es unlöslich.

Eine Probe des Silbersalzes wurde mit Jodaethyl im Rohr 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Das Produkt wurde mit Aether aufgenommen, vom Jodsilber abfiltrirt und beim Verdunsten des Aethers Crystalle eines Körpers

erhalten, der sich durch den Schmelzpunkt als Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester erwies.

Methyldiphenylpyrazol.

Erhitzt man Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure im Oelbade auf 240—60°, so giebt dieselbe Kohlensäure ab, bräunt sich und verwandelt sich nach einiger Zeit in ein dickflüssiges Oel. Beim Destilliren desselben geht das Methyldiphenylpyrazol als stark lichtbrechendes Oel über, das nach einiger Zeit erstarrt.

Die Analyse ergab, dass die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure unter Verlust eines Moleküles Kohlensäure in Methyldiphenylpyrazol übergegangen war.

I.	0.3927 gr	Substanz
	= 1.1758 gr	CO_2
	0.2166 gr	H_2O.
II.	0.1630 gr	Substanz
	= 0.4919 gr	CO_2
	0.0910 gr	H_2O.
III.	0.3340 gr	Substanz

gaben: 33.6 ccm Stickstoff bei 10° und 752 mm.

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	
C	81.66	82.30		82.05
H	6.13	6.23		5.98
N			11.92	11.97.

Das Methyldiphenylpyrazol ist eine schwache, tertiäre Base; es ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert mit Jodmethyl eine Jodammoniumverbindung von der Formel $C_{17}H_{17}N_2J$.

30% Salzsäure zerstört die Base erst bei Temperaturen über 250°.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und crystallisirt aus Alkohol durch Wasser. In Säuren löst sie sich und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt; in Alkali ist sie unlöslich. Ihr Siedepunkt ist 335° bei 750mm Druck, ihr Schmelzpunkt 63°.

Mit Zinnchlorür, Zinkchlorid und Quecksilberchlorid bildet die Base schöne Doppelsalze, die durch Zufügen des entsprechenden Haloids zu der salzsauren Lösung der Base entstehen. Die Doppelsalze kommen erst ölig, werden aber nach einiger Zeit crystallinisch.

Platindoppelsalz.

Giebt man zur salzsauren Lösung des Methyldiphenylpyrazols Platinchlorid, so fällt ein öliges Platinsalz aus, das nach einiger Zeit fest wird. Aus salzsaurer Lösung crystallisirt es in prächtigen Nadeln und wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser gefällt. In Alkohol löst es sich; kommt daraus durch Wasser. Zur Analyse wurde es einige Male aus starker Salzsäure umcrystallisirt, mit Salzsäure gewaschen und im Vacuum getrocknet. Bei 160° fängt es an zu sintern und zersetzt sich bei circa 200° unter Gasentwickelung. Das Platinsalz crystallisirt mit einem Molekül Crystallwasser, das es erst bei 125—30° verliert. Darüber hinaus erhitzt, zersetzt es sich.

Im Vacuum getrocknetes Platinsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen. Die Wasserbestimmungen wurden im Trockenkasten bei 125—30° ausgeführt.

I. 0.2940 gr Substanz
= 0.0637 gr Platin.

II. 0.1850 gr Substanz
= 0.0399 gr Platin
0.0036 gr Wasser.
III. 0.2295 gr Substanz
= 0.0045 gr Wasser.
IV. 0.2318 gr Substanz
= 0.3631 gr CO_2
= 0.0775 gr H_2O.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{16}H_{15}N_2)_2\ PtCl_6 + 1Aq$
Pt	21.67	21.57	—	—	21.70
H_2O	—	1.95	1.90	—	2.01
C	—	—	—	42.81	42.88
H	—	—	—	3.72	3.57.

V. 0.1971 gr Substanz getrocknet bei 125° —
= 0.0438 gr Platin.

Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{15}N_2)_2\ PtCl_6$
Pt 22.22	22.15.

Jodmethylat des Methyldiphenylpyrazols.

Das Methyldiphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr 6 Stunden auf 110° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Wegkochen des Alkohols mit Alkali versetzt. Es schied sich das Jodmethylat als rasch erstarrendes Oel ab, das mit Wasser gewaschen und durch Fällen aus Alkohol durch Aether gereinigt wurde.

Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 187° und besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N_2J$.

I. 0.1626 gr Substanz
= 0.3444 gr CO_2
0.0664 gr H_2O.

II. 0.2074 gr Substanz
= 0.4140 gr CO_2
= 0.0875 gr H_2O.

III. 0.3491 gr Substanz
= 22.1 ccm Stickstoff bei 9° und 751 mm.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{17}N_2J$
C	54.41	54.44	—	54.26
H	4.54	4.69	—	4.52
N	—	—	7.52	7.45.

Das Jodmethylat ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, löslich in Alkohol und Chloroform, kommt aus Alkohol durch Aether in fein verästelnden Nadeln. Beim Erhitzen zerfällt es in die Komponenten. Durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt.

Das Chloroplatinat dieser Base crystallisirt aus Salzsäure in schönen orangerothen Nadeln, welche bei 241° schmelzen und die Zusammensetzung $(C_{17}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$ zeigen.

0.1881 gr Substanz
= 0.0395 gr Platin.

Gefunden	Berechnet
Pt 21.00	21.46.

Methyldiphenylpyrazolbromid.

Fügt man zur Lösung des Methyldiphenylpyrazols in Chloroform 2 Atome Brom, so verschwindet die Farbe des Broms und nach dem Wegkochen des Chloroforms erhält man das Bromid als erstarrendes Oel.

Dasselbe wurde mit schwefliger Säure gewaschen und durch Fällen aus Alkohol mit Wasser gereinigt.

Das Bromid löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

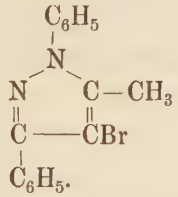
Es besitzt den Schmelzpunkt 75° und die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_2Br$.

I. 0.2755 gr Substanz
= 0.1022 gr H_2O
0.6204 gr CO_2.

II. 0.1496 gr Substanz
= 0.0889 gr Bromsilber.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C	61.42	—	61.34
H	4.12	—	4.15
Br	25.29	—	25.56.

Im Bromid is also ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Brom substituirt und kommt ihm wohl die folgende Constitutionsformel zu:



Durch Kochen mit alkoholischem Kali kann der Verbindung das Brom nicht entzogen werden.

Auf die Carbonsäure und ihren Ester ist Brom ohne Einwirkung.

Reduktion des Methyldiphenylpyrazols.

Das Methyldiphenylpyrazol wird von sauren Reduktionsmitteln gar nicht angegriffen. Bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entstehen

Spuren einer reduzirten Base, die leicht durch eine charakteristische Färbung mit salpetriger Säure nachgewiesen werden kann.

Die Verbindung bildet sich glatt bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung des Pyrazols.

Man verfährt zweckmässig in folgender Weise:

In die siedende, alkoholische Lösung des Methyldiphenylpyrazols wird ein grosser Ueberschuss von metallischem Natrium allmählich eingetragen.

Aus der alkoholischen Lösung fällt man die reduzirte Base durch Wasserzusatz als rasch erstarrendes Oel.

Sie wurde aus Aether in prächtigen, mehrere Centimeter langen Prismen crystallisirt erhalten, welche den Schmelzpunkt 109° und die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2$ zeigen.

I. 0.1804gr Substanz
= 0.5361gr CO_2
= 0.1128gr H_2O.

II. 0.2096gr Substanz
= 22.2ccm Stickstoff bei 14° und 731mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	81.05	—	81.36
H	6.96	—	6.78
N	—	11.98	11.86.

Die Base ist demnach ein (1.3)—Diphenyl—(5)—Methylpyrazolin. Sie ist löslich in starken Säuren, crystallisirt aus Aether, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkali.

Die Base ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

In der sauren Lösung des Diphenylmethylpyrazolins erzeugen Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, Chrom-

säure, Eisenchlorid eine intensiv carminrothe Färbung, durch welche sich die geringsten Spuren der Base leicht nachweisen lassen. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkali.

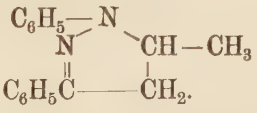
Mit Salzsäure auf 150° erhitzt, wird die Base in ein blaugrünes Harz verwandelt, das in Alkalien und Säuren unlöslich, sich in Chloroform und Eisessig mit smaragdgrüner Farbe löst.

Um die Constitution der Hydrobase aufzuklären, wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf dieselbe studirt.

Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid findet keine Veränderung der Base statt.

Zweistündiges Kochen mit Acetylchlorid verwandelt die Base in ein blaugrünes Harz; ebenso nimmt die Base bei blossem Stehen mit Acetylchlorid nach einiger Zeit eine grüne Färbung an.

Das negative Resultat mit Essigsäureanhydrid spricht gegen das Vorhandensein einer Imidogruppe; also hat die Reduktion wahrscheinlich zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen stattgefunden und wird der Hydrobase folgende Constitutionsformel zukommen:



B.

Benzalacetessigester und Phenylhydrazin.

Benzalacetessigester und Phenylhydrazin reagiren schon in der Kälte im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{13}H_{14}O_3 + C_6H_8N_2 + O = C_{19}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Das Produkt der Reaktion ist isomer mit dem von mir durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf Phenylhydrazin gewonnenen Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester und zeigt mit diesem in seinem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit.

Dasselbe erwies sich ebenfalls als ein Säureester.

Durch Verseifen erhielt ich daraus eine Carbonsäure, welche bei höherer Temperatur ein Molekül Kohlensäure verliert, und in eine schwache tertiäre Base übergeht.

Auch diese Körper zeigen mit den entsprechenden, im vorigen Theile besprochenen Pyrazolderivaten eine so überraschende Aehnlichkeit, dass beide Reihen von Produkten als Angehörige ein und derselben Körperklasse anzusehen sind.

Macht man die Voraussetzung, dass die Isomerie auf der verschiedenen Stellung der Phenyl- und Methylgruppe des Benzalacetessigesters zum Phenyl des Hydrazins beruht, so ist das aus Benzalacetessigester erhaltene Produkt als (1.5) — Diphenyl — (3) — Methylpyrazolcarbonsäureester zu bezeichnen.

Benzalacetessigester wurde nach der Methode von Claisen und Matthews durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetessigester gewonnen.

Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester.

Ein Gewichtstheil Phenylhydrazin wurde unter guter Kühlung zu zwei Theilen Benzalacetessigester hinzugefügt. Die Reaktionsmasse wurde zur Entfernung des ausgeschiedenen Wassers mit wenig Aether aufgenommen. Nach etwa einstündigem Stehen schied die ätherische Lösung eine reichliche Menge von Isomethyldiphenylpyrazolcarbonsäureester in grossen gut ausgebildeten Crystallen ab.

Aus der Mutterlauge liessen sich durch Verdunsten

des Aethers in offenen Gefässen weitere Crystallisationen des Körpers gewinnen.

Der aus Alkohol umcrystallisirte Ester schmilzt bei 110° und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{19}H_{18}N_2O_2$ stimmende Zahlen.

I. 0.1819 gr Substanz
= 0.4955 gr CO_2
= 0.0980 gr H_2O.

II. 0.2248 gr Substanz
= 0.6137 gr CO_2
0.1219 gr H_2O.

III. 0.1460 gr Substanz
= 0.3974 gr CO_2
0.0801 gr H_2O.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	74.29	74.48	74.23	74.51
H	5.98	6.03	6.09	5.85.

Der Isomethyldiphenylpyrazolcarbonsäureester ist leicht löslich in Cloroform, Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, sowie in starken Säuren. Durch Zusatz von Wasser wird er aus saurer Lösung gefällt. Aus Alkohol, Aether oder Ligroin lässt er sich gut umcrystallisiren. Er ist unlöslich in Wasser und Alkali.

Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäure

erhält man auf dieselbe Weise, wie bei der Pyrazolcarbonsäure angegeben, durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die Säure in Flocken aus, die nach kurzer Zeit crystallinisch werden. Durch Ausfällen mit Wasser aus der Lösung in Eisessig

wurde ein Präparat gewonnen, das bei 194° unter lebhafter Kohlensäure-Abgabe schmolz und bei der Analyse die Zahlen gab:

0.1519 gr Substanz
= 0.4088 gr CO_2
= 0.0723 H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$
C 73.39	73.38
H 5.29	5.04.

Die Säure theilt die Eigenschaften ihres früher beschriebenen Isomeren, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, Alkali, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Sie bildet Salze von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_2O_2M$[1].

Die Salze der meisten Schwermetalle sind weisse schwer lösliche Niederschläge, die der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser.

Die Alkalisalze werden aus der wässrigen Lösung durch überschüssiges Alkali in flimmernden Cryställchen ausgefällt.

Isomethyldiphenylpyrazol.

Die Isomethyldiphenylpyrazolcarbonsäure giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stürmisch ein Molekül Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein dickflüssiges Oel, das bei 731 mm Druck bei 365° unzersetzt destillirt und eine schwache tertiäre Base, das Isomethyldiphenylpyrazol darstellt. Die destillirte Base erstarrt nach einiger Zeit crystallinisch und besitzt den Schmelzpunkt 47° und die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$.

0.4224 gr Substanz
= 1.2680 gr CO_2
= 0.2315 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet
C 81.70	82.05
H 6.09	5.98.

Sie ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert mit Jodmethyl eine Jodammonverbindung der Formel $C_{17}H_{17}N_2J$. In Wasser und Alkali ist sie unlöslich, leicht löslich in starken Säuren und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ihre Salze werden durch Wasser zerlegt. Besonders charakteristisch ist das Zinnchlorür- und Platindoppelsalz.

Ersteres crystallisirt aus starker Salzsäure in büschelförmig gruppirten Nadeln, letzteres kommt aus heisser concentrirter salzsaurer Lösung in derben rothen Prismen, aus verdünnter Lösung in schwach röthlich gefärbten, federartig vereinigten Nädelchen.

Aehnlich wie die isomere Base wird auch das Isomethyldiphenylpyrazol in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium reduzirt.

Die reduzirte Base zeigt nicht die schönen Eigenschaften ihres Isomeren. Sie konnte nicht crystallisirt erhalten werden und destillirte unter geringer Zersetzung bei 350°.

Ich habe sie daher bis jetzt nicht in völlig reinem Zustande gewinnen können. Die destillirte Base gab bei der Verbrennung die Zahlen:

I. 0.1363 gr Substanz
= 0.4108 gr CO_2
= 0.0871 gr H_2O.

II. 0.2064 gr Substanz
= 0.6223 gr CO_2
= 0.1273 gr H_2O.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{16}H_{16}N_2$
C 82.20	82.22	81.36
H 7.10	6.85	6.78.

Die reduzirte Base zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie die isomere Verbindung.

Sie unterscheidet sich von dieser durch die intensiv blaue Fluorescenz ihrer Lösungen.

Jodmethylat des Iso-methyldiphenylpyrazols.

Isomethyldiphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr 6 Stunden auf 110° erhitzt.

Die Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und mit verdünntem Alkali versetzt.

Es schied sich das Jodmethylat als rasch erstarrendes Oel ab, welches zur Analyse durch Fällen aus Alkohol durch Aether gereinigt wurde.

0.2114 gr Substanz
= 0.4211 gr CO_2
= 0.0938 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2J$
C 54.37	54.26
H 4.92	4.52.

Das Jodmethylat schmilzt bei 192° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in die Componenten.

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform. Es crystallisirt aus Wasser in concentrisch gruppirten feinen Nadeln.

Durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt.

Das Chloroplatinat dieser Base crystallisirt aus Salzsäure in feinen orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 229°.